

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-206851

(P2004-206851A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

G 1 1 B 7/0045

G 1 1 B 7/0045

A

2 H 1 1 1

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/0055

Z

5 D 0 2 9

G 1 1 B 7/0055

G 1 1 B 7/24 5 1 1

5 D 0 9 0

G 1 1 B 7/24

G 1 1 B 7/24 5 3 4 K

5 D 1 2 1

G 1 1 B 7/26

G 1 1 B 7/24 5 3 5 G

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-60591 (P2003-60591)
 (22) 出願日 平成15年3月6日 (2003.3.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-322306 (P2002-322306)
 (32) 優先日 平成14年11月6日 (2002.11.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

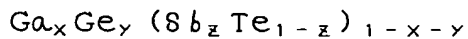
(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100094466
 弁理士 友松 英爾
 (72) 発明者 加藤 将紀
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 山田 勝幸
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 Fターム (参考) 2H111 EA03 EA04 EA23 FA01 FA12
 FA23 FB05 FB09 FB12 FB16
 FB21 FB30
 5D029 JA01 LA14 LB07 MA13
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体およびその記録方法

(57) 【要約】

【課題】 高速でダイレクトオーバーライト可能な光情報記録媒体（特にCD-RW）およびその記録方法の提供。

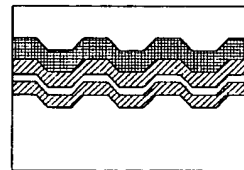
【解決手段】 透明基板上に少なくとも記録層および反射層が積層されており、集光された光を照射および走査することによって該記録層に記録マークを形成・消去することにより情報の記録、消去および／または書換えが行われる光情報記録媒体において、記録層に、Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。



ここで、x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数であり、 $0.02 \leq x \leq 0.06$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.06$ 、 $0.80 \leq z \leq 0.86$ 、 $x \geq y$ 、 $x+y \leq 0.1$ である。

【選択図】

図1



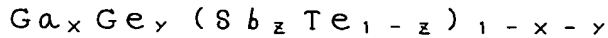
(6) オーバーコート層
 (5) 反射層
 (4) 上部記録層
 (3) 記録層
 (2) 下部記録層

(1) 基板

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に少なくとも記録層および反射層が積層されており、集光された光を照射および走査することによって該記録層に記録マークを形成・消去することにより情報の記録、消去および／または書換えが行われる光情報記録媒体において、記録層に、Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。



ここで、x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

【請求項2】

記録層中のGa、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項3】

Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01～0.04の範囲のMnを含むことを特徴とする請求項1又は2記載の光情報記録媒体。

【請求項4】

記録層がAr及びN₂含有雰囲気中での真空成膜法により形成され、Arの分圧をP_{Ar}、N₂の分圧をP_N、媒体の結晶化上限速度をV₀とし、P_N/P_{Ar}<0.001のときの媒体の結晶化上限速度をV_Lとした場合に、

$$1.1 \leq V_0 / V_L \leq 1.8$$

という条件を満足することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項5】

P_N/P_{Ar}と記録層のGe含有量yの比が、次の条件を満足することを特徴とする請求項4記載の光情報記録媒体。

$$1 \leq (P_N / P_{Ar}) / y \leq 1.5$$

【請求項6】

記録、消去および／または書換えの走査速度がフリフォーマットされており、該走査速度が9.6～33.6m/sであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項7】

反射層がAg或いはAgを95モル%以上含有する合金からなることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項8】

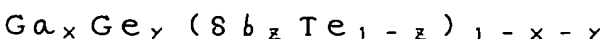
記録層からみて基板側および／または反射層側に、記録層に隣接した酸化物を主成分とする層を有し、その膜厚が1～5nmの範囲にあることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項9】

高出力レーザーを走査速度1～2.5m/sの範囲で照射および走査することにより初期化（媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作）が行われたことを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項10】

Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体製造用のスパッタリングターゲット。



10

20

30

40

50

ここで、 x 、 y 、 z は原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

【請求項11】

Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする請求項10記載のスパッタリングターゲット。

【請求項12】

Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01～0.03の範囲のMnを含むことを特徴とする請求項10又は11記載のスパッタリングターゲット。

【請求項13】

高出力レーザーを走直速度1～2.5m/sの範囲で照射および走直することにより初期化（媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作）を行うことを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の光情報記録媒体の初期化方法。

【請求項14】

記録マークの形成を、照射強度PがP=PwのパルスとP=Peパルスを交互に照射及び走直することを行い、基本クロック周期Twに対して記録マーク長がnTw（nは自然数）であるとき、P=Pwのパルス数をm（mはn以下の自然数）として、 $n=2m$ （nが偶数の場合）または $n=2m+1$ （nが奇数の場合）の関係がなりたち、記録マークの消去を、P=Peの強度一定の光を照射および走直することを行い、かつ $Pw > Pe > Pb$ であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の光情報記録媒体の記録方法。

【請求項15】

走直速度が22.4m/s以下、Twが14.4ns以上の場合に、 $n=m+1$ とすることを特徴とする請求項14記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相変化型光情報記録媒体、特にCD-RWとその記録方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

コンパクトディスク（CD）やDVDでは、媒体に照射した光の反射光の強度変化により情報を再生する。再生専用の光ディスクの場合は、上記の強度変化を、基板上に凹凸を作ることにより反射光の位相差を生じさせ干渉させることにより実現している。

一方、記録型の媒体の場合は前述の反射光の強度変化は、媒体の基板上に形成されている記録層の微小領域に光学特性の異なる領域を形成することにより実現している。記録層の具体的な材料としては、CD Recordable（CD-R）やDVD+R（DVD Recordable）の有機色素記録層、CD Rewritable（CD-RW）やDVD+RW（DVD Rewritable）の相変化記録層などがある。

何れの例においても、集光した光を記録層近傍に照射することにより、微小領域に状態変化を生じさせ、その領域の光学特性の差により、位相差や強度差を発生させて情報を記録することになる。

【0003】

上記の相変化材料を記録層に用いた場合は、記録に結晶-アモルファス間の可逆的な相変化を利用するため、記録マークを形成することが可能であると同時に消去も可能となっている。従って、書換え可能な光情報記録媒体を実現することができ、また、結晶-アモルファス相転移は材料の急冷、徐冷の熱履歴によって相をコントロールできるため、照射

10

20

30

40

50

する光の強度変調によって記録、消去が可能であることから、記録装置を安価に作製できるといふ利点がある。更に、記録された媒体は再生専用の装置で再生可能であることから広く普及してきている。

近年、電子情報の大容量化、情報処理の高速化の需要に伴い、光ディスクにも大容量化と高速化の要求が高まってきている。これらの需要に対応するためには、記録媒体の高密度化が最も有効な手段である。媒体の高密度化を実現する方法としては、記録再生に用いる光学系の変更（高NA化、短波長化）や、変調方式の変更などがあり、その例としてCDからDVDへの移行が挙げられる。しかし、高密度であるDVDは既存のCD再生装置では再生ができなくなってしまう。このような、再生非互換性は配布用の媒体としては大きな問題である。互換性を重視する場合は、高速化が最も大きな課題となる。

10

【0004】

相変化材料を使用した書き換え型の光情報記録媒体では、色素を用いたライトワンス（Write Once：一度だけの記録が可能である）の媒体と比較すると高速化が非常に困難であるとされている。高速で記録マークを形成させるには色素の場合と同様に高い記録パワーを照射すればよいが、そうすると記録マークを消去することが出来なくなるためである。即ち、高速な走査速度では、消去状態である結晶相を実現するのに必要な「徐冷」の条件を作り出すことが不可能となるためである。

そのため、相変化型の書き換え可能な光ディスクの高速化は、色素を用いた光ディスクに比べ遅れているのが現状である。例えば、CD-Rでは現時点で40倍速（走査速度48m/s、チャンネルビットレート1.6Gbps）、CD-RWでは10倍速（走査速度12m/s、チャンネルビットレート41Mbps）の関係がある。

20

【0005】

また、本出願前公知の特許文献としては次のようなものが挙げられる。

特許文献1には、記録層材料として、 $(Sb_xTe_{1-x})_yGe_{1-y}zM_{1-z}$ （ただし、 $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.8 \leq y < 1$ 、 $0.88 \leq z < 1$ 、MはIn及び/又はGa）を用いた光学的情報記録用媒体が開示されているが、該数値限定の範囲が広範である上に、実施例はM=Inの場合のみであって、M=Gaの場合の効果確認データは全く示されておらず、本発明で明らかにしたGaの必要性およびGaとInとの大きな違いについても全く記載されていない。更に、本発明の課題である保存信頼性の確保と走査速度20m/s以上の高速でのダイレクトオーバーライト特性の改善には全く言及していない。

30

特許文献2には、GeSbTeを主成分とし多数の中から選択される任意の金属元素を添加した記録層を有する高速でオーバーライトすることが可能な光学的情報記録用媒体が開示されており、実施例16として、 $Ga_{0.08}Ge_{0.08}Sb_{0.88}Te_{0.22}$ を用いたものも記載されているが、ここでの高速とは請求項31などの記載からみて高々10m/sのことであり、本発明のような20m/s以上の走査速度でのオーバーライト特性の改善については記載されておらず、上記実施例16の合金組成も本発明の数値限定範囲を外れている。更に、本発明で指摘しているGaの有効性については記載も示唆もされていない。

【0006】

40

特許文献3及び特許文献4には、SbTeを主成分とし多数の中から選択される任意の元素を添加した記録層を有する光学的情報記録用媒体が開示されているが、GaGeSbTe合金については具体的記載が全くない。また、本発明の目的である20m/s以上の走査速度でのダイレクトオーバーライト特性や、本発明で指摘しているGaの有効性については記載も示唆もされていない。

特許文献5には、GaGeSbTeを主成分とする記録層を有する光情報記録媒体が開示されているが、GeTe合金（もしくは金属間化合物）を主体としているため、本発明のSb-Te共融合金に微量の金属元素を添加した材料系とは組成範囲および特性が大きく異なる。

【0007】

50

【特許文献1】

特開2000-313170号公報

【特許文献2】

特開2001-56958号公報

【特許文献3】

特開2001-236690号公報

【特許文献4】

特許第3255051号(特開平10-172179号)公報

【特許文献5】

特許第2629749号(特開平1-138634号)公報

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、現在広く普及している光情報記録媒体、特にCD-RWにおいて、高速でダイレクトオーバーライト可能なもの、およびその記録方法の提供を目的とする。

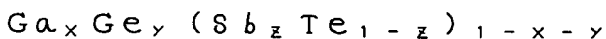
【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の1)~13)の発明(以下、本発明1~13という)によって解決される。

1) 基板上に少なくとも記録層および反射層が積層されており、集光された光を照射および走直することによって該記録層に記録マークを形成・消去することにより情報の記録、消去および/または書換えが行われる光情報記録媒体において、記録層に、Ga、Ge、Sb、Teを主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体。

20



ここで、x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

30

2) 記録層中のGa、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物の含有量が90原子%以上であることを特徴とする1)記載の光情報記録媒体。

3) Ga、Ge、Sb、Teを主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で0.01~0.04の範囲のMnを含むことを特徴とする1)又は2)記載の光情報記録媒体。

4) 記録層がAr及びN₂含有雰囲気中での真空成膜法により形成され、Arの分圧をP_{Ar}、N₂の分圧をP_N、媒体の結晶化上限速度をV₀とし、P_N/P_{Ar}<0.001のときの媒体の結晶化上限速度をV_Lとした場合に、

$$1.1 \leq V_0 / V_L \leq 1.3$$

という条件を満足することを特徴とする1)~3)の何れかに記載の光情報記録媒体。

40

5) P_N/P_{Ar}と記録層のGe含有量yの比が、次の条件を満足することを特徴とする4)記載の光情報記録媒体。

$$1 \leq (P_N / P_{Ar}) / y \leq 1.5$$

6) 記録、消去および/または書換えの走直速度がフリフォーマットされており、該走直速度が9.6~33.6m/sであることを特徴とする1)~5)の何れかに記載の光情報記録媒体。

7) 反射層がAg或いはAgを95モル%以上含有する合金からなることを特徴とする1)~6)の何れかに記載の光情報記録媒体。

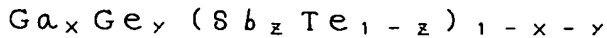
8) 記録層からみて基板側および/または反射層側に、記録層に隣接した酸化物を主成分とする層を有し、その膜厚が1~5nmの範囲にあることを特徴とする1)~7)の何

50

れかに記載の光情報記録媒体。

9) 高出力レーザーを走直速度 $1 \sim 2.5 \text{ m/s}$ の範囲で照射および走直することにより初期化（媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作）が行われたことを特徴とする 1) ～ 8) の何れかに記載の光情報記録媒体。

10) Ga、Ge、Sb、Te を主成分とし、これらの元素の組成比が下記式で表される合金または金属間化合物を含有することを特徴とする光情報記録媒体製造用のスパッタリングターゲット。



ここで、 x 、 y 、 z は原子比を表わす 1 未満の正の実数であり、次の要件を満足する。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

11) Ga、Ge、Sb、Te を主成分とする合金または金属間化合物の含有量が 90 原子% 以上であることを特徴とする 10) 記載のスパッタリングターゲット。

12) Ga、Ge、Sb、Te を主成分とする合金または金属間化合物が、原子比で 0.01 ～ 0.08 の範囲の Mn を含むことを特徴とする 10) 又は 11) 記載のスパッタリングターゲット。

13) 高出力レーザーを走直速度 $1 \sim 2.5 \text{ m/s}$ の範囲で照射および走直することにより初期化（媒体を使用する前に媒体の情報記録領域の記録層を結晶化状態にする操作）を行うことを特徴とする 1) ～ 9) の何れかに記載の光情報記録媒体の初期化方法。

14) 記録マークの形成を、照射強度 P が $P = P_w$ のパルスと $P = P_b$ パルスを交互に照射及び走直することで行い、基本クロック周期 T_w に対して記録マーク長が $n T_w$ (n は自然数) であるとき、 $P = P_w$ のパルス数を m (m は n 以下の自然数) として、 $n = 2m$ (n が偶数の場合) または $n = 2m + 1$ (n が奇数の場合) の関係がなりたち、記録マークの消去を、 $P = P_e$ の強度一定の光を照射および走直することで行い、かつ $P_w > P_e > P_b$ であることを特徴とする 1) ～ 9) の何れかに記載の光情報記録媒体の記録方法。

15) 走直速度が $2.2 \sim 4 \text{ m/s}$ 以下、 T_w が $1.4 \sim 4n \text{ ns}$ 以上の場合に、 $n = m + 1$ とすることを特徴とする 14) 記載の記録方法。

【0010】

以下、上記本発明について詳述する。

図 1 に本発明の光情報記録媒体の一例の断面図（模式図）を示す。本発明の光情報記録媒体は、基板（1）上に少なくとも記録層（3）と反射層（5）を有する。記録、消去、再生に使用される光は図の下方にあたる基板側から入射されるため、基板（1）は、記録、書き換え、再生に用いる光の波長領域で透過率が高く、かつ強度の高いものが好ましい。このような基板材料としては、ガラス、セラミクス、樹脂が例として挙げられるが、強度およびコスト、生産性を考慮すると樹脂製の基板を用いることが好ましく、更に強度や複屈折率の低さを考慮すると、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂が特に好ましい。

基板には記録、再生に用いる光の案内溝（グループ）を設けてもよい。案内溝の形状即ち溝深さ、溝幅は記録・再生に使用する光の波長、集光に用いる対物レンズの開口数（NA）や収差などによって最適化される。例えば、波長 780 nm 、 $\text{NA} 0.50$ の光学系を用いる CD-RW では、溝幅は $500 \sim 650 \text{ nm}$ 、溝深さは $30 \sim 50 \text{ nm}$ が好ましく、更に好ましくは、溝幅 $580 \sim 610 \text{ nm}$ 、溝深さ $32 \sim 44 \text{ nm}$ である。グループは蛇行していても良く、その蛇行（ウォブリング）にアリフォーマットされたアドレス情報をエンコードしてもよい。アドレスのアリフォーマットとしては、ウォブリングを周波数変調させる CD-R/RW の ATIP (Absolute Time in Pre-groove) やウォブリングに位相変調を加える DVD+RW/R の ADIP (Address in Pre-groove) がある。

10

20

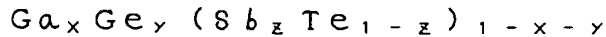
30

40

50

【0011】

記録層(3)としては、GaGeSbTeを主成分とする合金または金属間化合物を用いる。記録層中に占める該合金または金属間化合物の割合は90原子%以上が好ましく、更に好ましくは96原子%以上である。それ以上に不純物または添加物が添加されると、十分な再結晶化速度を得ることが困難になるため、高い走直速度での消去性を悪化させる原因となる。更に、上記合金または金属間化合物は、Ga、Ge、Sb、Teの組成を



で表したとき(x、y、zは原子比を表わす1未満の正の実数)、x、y、zが、次の要件を満たすようにする必要がある。

$$0.02 \leq x \leq 0.06$$

$$0.01 \leq y \leq 0.06$$

$$0.80 \leq z \leq 0.86$$

$$x \geq y$$

$$x + y \leq 0.1$$

【0012】

本発明の記録層材料はSbTeの共融混合物組成である $\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ が基本材料となる。この材料系ではSbとTeの比率である上記zの値を調整することによって基本的な媒体の特性を制御することができる。zを大きくすることにより、再結晶化速度を向上させ、高い走直速度領域でも結晶化が容易になるため、高速でのアモルファスマークの消去が可能となり、ダイレクトオーバーライト(即ち、消去動作を含まないオーバーライト)が可能となる。コンパクトディスクの24倍速に相当する28.8~33.6m/sでダイレクトオーバーライト可能とするためには、zを上記の範囲とすることが必要であり、更に好ましくは0.815以上である。一方、zが大きくなると、高速でのオーバーライト特性は良好になるが、アモルファスマークの安定性が著しく低下する。この現象は後述する添加元素を加えた場合でも顕著であるから、70℃で1000時間以上の保存寿命を確保するためには、上記のzの上限値を超えてはならない。(この知見は、従来のCD-RW即ち10倍速相当のCD-RWではzは0.7~0.75が最適であるとされているのと明瞭に異なる。)

【0013】

また、SbTeに添加元素を加えることで、アモルファスマークの安定性を向上させることができる。SbTe共融混合物に添加元素を加えて実用化された例としては、Ge、Inを添加したGeInSbTe合金、Ag、Inを添加したAgInSbTe合金、Ag、Ge、Inを添加したAgGeInSbTe合金などが挙げられる。しかし、これらの記録層材料系では組成比率zを高めに設定し、結晶化速度を向上させると保存信頼性が著しく低下するという問題があった。即ち、記録時の走直速度が14m/s以下の領域では良好な特性を示すが、それ以上の走直速度に対する対応は非常に困難であった。

【0014】

また、AgInSbTe系、GeInSbTe系、AgGeInSbTe系の場合はInの添加量を増加させることで、結晶化速度と保存信頼性の両立を図ることは可能であるが、In量が増加すると結晶化温度が上昇し、高出力レーザーでの初期化が非常に困難になるという問題があった。このような結晶化温度が高い記録材料の場合は、媒体の反射率変動が大きくなり、再生信号のノイズ成分が載ってしまい、結果としてジッタの上昇やエラーの増加につながり、媒体の信頼性を低下させる要因となってしまう。

これらの課題を解決する手段としては、Inを同属元素のGaに置換することが効果的である。これにより、結晶化速度を高くできると共に結晶化温度の上昇を抑えることができる。そして、コンパクトディスクの24倍速相当の28.8m/s(または基準線速度を1.4m/sとした場合、33.6m/s)での記録が可能となり、結晶化温度を200℃以下に抑えることができ、初期化を容易にすることができる。

【0015】

以上のことから、高速記録と初期化の容易性を両立させるためにはGaSbTe記録層が

10

20

30

40

50

有効であることが分る。しかし、記録マークの安定性が低いという課題が残る。即ち、記録されたアモルファスマークを70℃の環境下に放置すると、1000時間以内にマークが結晶化して消えてしまうという現象が発生する。

この課題を解決する手段としては、Geの添加がある。Geを添加することで、結晶化の温度依存性を高くすることが可能となり、200℃以上の高温での結晶化速度を向上させつつ、70℃近傍での結晶化速度を遅くすることが可能となる。これにより、高速での優れた消去性（即ちオーバーライト特性）と記録マークの安定性を両立させることが可能となる。

Ga、Geの組成比率 x 、 y は、前述の範囲にあることが必要である。また、 $x+y \leq 0.1$ であることが必要である。Ge、Gaを過剰に添加すると記録層の光吸収率が高くなるため、結果として媒体の反射率を著しく低下させてしまう。その結果、再生信号の絶対的な振幅が不足し、媒体の信頼性を低下させてしまう。

【0016】

GaGeSbTe記録層に微量の元素を添加することで、高速記録でのダイレクトオーバーライト特性を改善することができる。添加元素はGaGeSbTeに対して10原子%未満とすることが好ましく、更に好ましくは4原子%以下である。添加元素として、Ag、Dy、Mg、Mn、Se、Snを微量加えることにより、記録層の結晶化速度を微調整することができる。特にMnは、前述のGaの効果と同様に結晶化速度を向上すると同時に結晶化温度を低くすることが可能なため、高速でのダイレクトオーバーライト特性を改善すると同時に、初期化（記録層を成膜後に結晶化を行う操作）を容易にすることができる。Mnの添加量は1～4原子%（原子比で0.01～0.04）とすることが好ましく、更に好ましくは1～3原子%である。

【0017】

記録層の膜厚は、記録感度やオーバーライト特性等に関係する熱的特性と変調度や反射率などの光学的特性から最適値を設定する。適切な膜厚の範囲としては10～25nmであり、更に好ましくは12～18nmの範囲である。この範囲に設定することで20m/s以上の高速記録において良好なオーバーライト特性を実現できる。

記録層の形成には任意の方法を用いることができるが、不純物の混入や樹脂基板への成膜可能である点から真空成膜法（気相法）が好ましい。真空成膜法としては、スパッタリング法、蒸着法、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、イオンプレーティング法などがあるが、生産性を考慮するとスパッタリング法が好ましい。

スパッタリング法を用いる場合、ターゲットの元素組成と成膜された薄膜の元素組成のずれが小さいため、ターゲット材料を所望の組成とすることで、容易に目的の組成の薄膜を得ることができる。ターゲットは、構成元素の純物質を目的の組成比率で混合・固溶させて合金ターゲットを作成しても良いし、合金または純物質の微粒子を焼結させることにより作成しても良い。焼結させる場合は、ターゲットの密度が高いほどスパッタリングレート（単位時間当りに成膜される膜厚）を高くすることが可能であるため好ましく、90%以上であることが好ましい。

【0018】

更に、本発明の光情報記録媒体は、窒素Nを含有する雰囲気中（通常はN₂を用いる）で成膜されることが好ましい。成膜方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法などの真空成膜法が一般に知られているが、本発明ではArとN₂の混合気体を用いたスパッタリング法を用いるのが最も良い。更に、N₂雰囲気中で記録層を形成することによって、記録層材料を一層高速記録に適した特性とすることが可能となる。即ち、結晶化上限速度を高めることが可能となる。

ここで、本発明で言う結晶化上限速度の定義について説明する。

媒体の初期化後（初期化の詳細については後述する）の反射率を R_0 とし、媒体に照射パワー P_0 の光を走直速度 V で照射した後の反射率を R とする。なお、媒体への光の照射・走直、および反射率 R の測定には、媒体の情報記録に用いるものと同様の光学系を用いる

10

20

30

40

50

ことが好ましく、照射パワー P は $10 \sim 30 \text{ mW}$ の範囲であることが好ましい。
 $R \geq R_0$ であれば記録層は結晶化状態であるが、 $R < R_0$ の場合には、記録層は照射・走直部分がアモルファス状態又はアモルファス状態を含む状態になっている。即ち、反射率の低いアモルファス状態が記録層中に形成されるため平均的な反射率 R は低下すると考えられる。走直速度 V を速くすると記録層は急冷状態に近づくため、アモルファス状態になり易くなる。走直速度 V と媒体の規格化した反射率 R/R_0 の関係は図9に示す通りとなる。即ち、横軸に示す V が小さいとき、記録層は徐冷状態となって結晶化し、 V が大きいたまは急冷状態にあるのでアモルファス化し R/R_0 が低くなる。そして、本発明では、 $R/R_0 = 1$ となる走直速度 V_0 を結晶化上限速度と定義する。

【0019】

この V_0 が高いことは、より速い走直速度でも結晶化が可能であることを意味する。即ち、高速での記録マークの消去が可能となり、高速でのダイレクトオーバーライト(DOW)が可能となる。従って、図9の(a)に対して、図9の(b)ではより高速でのDOWが可能であり、図9の(c)はより低速でのみDOWが可能ということになる。

この V_0 は記録層の結晶化速度と密接な関係があると考えられるため、前述の通り記録層の構成元素組成を変えることで、調整することが可能である。また、記録層の成膜時の雰囲気により調整することも可能である。特に、記録層成膜時の N_2 分圧によって調整するのが容易である。

分圧比 P_N/P_{Ar} と V_0 の関係を図10に示す。図10に示したように、分圧比を増加させると V_0 は不連続に上昇する。図10中の分圧比の高いAの領域での V_0 を V_L 、分圧比の高いCの領域での V_0 を V_H とすると、 $V_L < V_H$ の関係が成り立つ。Aの領域では V_0 は低く高速でのDOW特性を確保できないが、領域Cでは V_0 が高く高速向きとなる。領域Bは、A、Cの混在状態となり、不安定な領域である。

【0020】

ここで特徴的なのは「不連続」に状態が変わることにある。即ち、 N_2 を含有する雰囲気中の成膜によって、記録層の状態が明らかに異なる状態となっている。

本発明の光情報記録媒体においては、結晶化上限速度 V_0 が、記録層形成時の雰囲気中の N_2 分圧が Ar 分圧に対して実質上0と見なせる程度、即ち $P_N/P_{Ar} < 0.001$ である時の結晶化上限速度 V_L に対して、 $1.1 \leq V_0/V_L \leq 1.3$ の関係にあることが好ましい。 V_0/V_L が1.1より小さい場合は、結晶化上限速度を上げる効果が少なく、高速記録での特性が若干悪化する。また、1.3を越えると、媒体の低温、即ち室温近傍($20 \sim 60^\circ\text{C}$)での記録マーク(アモルファスマーク)の安定性を著しく低下させることになり、記録情報の保存信頼性の観点から好ましくない。

また、 P_N/P_{Ar} の最適値は、記録層のGe組成比によって変わる。Ge組成比が高い記録層材料には、より高い P_N/P_{Ar} を設定する必要がある。そこで、前述のGe組成 γ に合わせて次の条件を満足するような範囲とすることが好ましい。

$$1 \leq (P_N/P_{Ar})/\gamma \leq 1.5$$

【0021】

N_2 含有雰囲気中での記録層成膜が結晶化上限速度に与える影響は明確になっていないが、記録層の成膜後の組織構造に影響するのではないかと考えられる。

何故ならば、成膜直後の記録層をSIMS分析(Secondary Ion Mass Spectroscopy分析=2次イオン質量分析)を行うとNが検出されるが、アニールまたは初期化を行った後の記録層中にはNが検出されず、 N_2 含有雰囲気中の製膜工程で記録層中に取り込まれたNは、媒体の 100°C 以下でのアニールや初期化(後述する高出力レーザーを用いた記録層全体の結晶化動作)によって拡散してしまうと見られるからである。

従って、媒体への記録は初期化後に行うことから、媒体の最終的な形態の記録層中にNが含有されている必要は無いことになる。

【0022】

本発明の光情報記録媒体においては、上記記録層の上方即ち基板とは反対側に反射層を設

10

20

30

40

50

けることが必要である。反射層は基板側から入射した記録光、再生光を反射する機能がある。そのため、反射率の高い材料を用いることが好ましく、高反射率の材料としてはAu、Ag、Cu、Al、或いはこれらの金属を主成分とする合金または金属間化合物が好ましい。これらの材料に加えることができる添加元素としては、Au、Ag、Cu、Al、Pt、Pd、Ta、Ti、Co、Mn、Mo、Mg、Cr、Si、Sc、Hf等の金属が例として挙げられる。

反射層は記録・再生光を反射する光学的な機能と同時に、記録・消去時に記録層近傍にかかる熱を放出する役割がある。高速記録に対応するためには、上記の通り結晶化速度の高い記録層材料を使用する必要があるため、媒体自体を急冷構造とすることが好ましい。即ち、反射層材料として熱伝導率の高い材料を使用すること、再結晶化速度の高い記録層材料でも十分なサイズのマークを形成することが可能となる。熱伝導率の高い材料としてはAgまたはAg合金があり、Ag合金を用いる場合には、Agの含有量が95モル%以上、好ましくは99モル%以上であるものがよい。合金とする場合の添加元素としては、上記の金属を使用できるが、添加量が多いと熱伝導率を著しく低下させてしまうので留意する必要がある。Ag単体を用いる場合は99.99モル%以上の純度のものが好ましい。

10

反射層は前記記録層と同様に真空成膜法で形成するのが好ましく、膜厚も記録層と同様に熱的特性と光学的特性から決定される。反射層が薄すぎる場合は、記録および再生光が透過してしまい、十分な反射率を得ることができない。また、反射層が厚すぎる場合は、媒体の熱容量が高くなり記録感度が低下してしまう。熱的特性と光学的特性から決定される膜厚の最適値は800～3000nmの範囲であり、更に好ましくは1000～2200nmの範囲である。

20

【0023】

上記記録層の上下に保護層を形成することが好ましい。図1に示す通り、記録層の下部即ち基板側の保護層を下部保護層(2)、記録層の上部即ち反射層側の保護層を上部保護層(4)とする。

下部保護層は記録、消去、書換え(オーバーライト)の時に記録層および記録層近傍に発生する熱から樹脂製の基板を保護するために必要である。また、同時に、光学定数(屈折率)と膜厚を調整することによって、記録層に記録されたアモルファスマークによるコントラストを強める働きもある。

30

下部保護層の材料としては、高屈折率かつ高融点(1000℃以上)である材料が好ましく、誘電体を用いるのが一般的である。誘電体としては、金属酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物などの化合物やSi、Ge等の無機物も利用できる。また、これらの物質は純物質でも混合物でもよい。

【0024】

上記化合物の例としては、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Ho、Er、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Si、Ge、Pbなどの酸化物、硫化物、炭化物が挙げられ、ハロゲン化物の例としては、Mg、Ca、Liのフッ化物などが挙げられる。

特にZnSにSiO₂を混合した材料が広く利用されている。下部保護層の膜厚は40～200nmとすることが好ましく、40nmよりも薄いと樹脂基板への熱的ダメージが増加するため好ましくなく、200nmよりも厚いと繰り返し記録時の熱膨張・熱収縮等の熱履歴による機械的損傷(亀裂等)が発生するため好ましくない。また、再生波長で反射光が最小となる膜厚の近傍に設定することが好ましい。従って、最適な下部保護層膜厚は50～90nmの範囲である。

40

【0025】

下部保護層は1層でも多層でも構わない。同一の材料を多層とし複数の成膜装置で形成すると、媒体の製造時間を短縮することができ、媒体の製造コストを下げる効果がある。また、記録層に隣接する層に記録層の結晶化を促進する層を設けることで、媒体の初期化マージンを確保することも可能である。結晶化を促進する層としてはBi、Ga₂Nなどが一

50

般的であるが、本発明では、酸化物層を設けることが好ましい。酸化物の例としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO などが挙げられる。これらの酸化物は、結晶の格子定数が比較的SbTe系材料のものと近いので、結晶化促進の効果があると考えられている。酸化物層の膜厚としては1~5nmが適切である。1nmよりも薄い均一な膜が形成されず、光ディスクの均一性を損ねることになる。また、前述の酸化物層はZnS等の一般的な保護層材料と比較するとスパッタリングレートが1/5以下となることが多い。そのため、結晶化を促進する効果が得られる最低膜厚に設定することが好ましい。

下部保護層を多層化する場合、保護層全体の膜厚が前記の範囲にあることが好ましく、その比率は光学的特性、熱的特性、生産性等から設定することが可能である。

10

【0026】

上部保護層は記録層材料の反射層材料中への拡散または反射層材料の記録層材料中への拡散を防止するための界面層としての働きと、熱的特性を制御する働きがある。上部保護層材料としては、前述の下部保護層材料と同じのものを使用することが可能であるが、熱伝導率が低い材料を用いることが好ましい。熱伝導率の高い材料を使用すると熱効率が下がるため、集光したビームを照射したときに、記録層材料中で融点以上の温度に達する体積が小さくなる。そのため、媒体の感度が著しく低下すると同時に、記録マークが小さくなるため十分な再生信号振幅が確保できなくなってしまう。

【0027】

上部保護層の膜厚は5~50nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは10~28nmの範囲である。上部保護層を多層化することも可能である。

20

特に、上部保護層材料に硫化合物、ハロゲン化合物を用い、更に反射層にAgまたはAuを主成分とする合金を用いた場合は、反射層の腐食が発生し易くなり、媒体の保存信頼性を低下させてしまう。このような場合は上部保護層を多層化し、反射層に隣接する層にAg腐食性の低い材料を積層することが好ましい。このような層の材料としては、 Si 、 SiO_2 、 SiC 、 GeN 、 GaN などが例として挙げられる。このような層の膜厚としては2~10nmが好ましく、媒体の反射率を維持するためには2~5nmの範囲であることが好ましい。2nmよりも薄い腐食防止の役割を果たさないのが好ましくない。

また、下部保護層と同様に記録層材料の結晶化を促進する材料を記録層との界面に設けても良い。

30

【0028】

媒体の基板上に積層された多層膜を物理的および化学的損傷から保護するために図1に示すようなオーバーコート層(6)を設けても良い。オーバーコート層には樹脂材料を用いることが一般的であり、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、熱硬化樹脂等を塗布・硬化することが好ましい。樹脂材料の中では紫外線硬化樹脂が成膜時の媒体へのダメージを低減することが出来るため好ましい。成膜にはディッピング法、スピンコーティング法などが用いられるが、膜厚の均一性からスピンコーティング法を用いるのが好ましい。また、反射層材料にAgまたはAuを主成分とする材料を用いた場合には、Agを腐食しない材料を使用することが好ましい。

光ディスクを物理的損傷と化学的損傷から更に保護するために、オーバーコート層上に更に多層の膜を形成してもよい。

40

【0029】

上記のようにして作成された媒体の記録層がアモルファス状態である場合には媒体の記録領域を結晶化する初期化が必要となる。初期化方法としては任意のものを用いることができ、例えば高出力レーザーを照射・走査し記録層を結晶化させる方法、媒体全面に光を照射するフラッシュ法などが挙げられる。

高出力レーザーを用いる方法は、対物レンズを用いて記録層近傍にレーザーの照射エネルギーを収束することが出来るため好ましい。更に、高出力レーザーを用いることで、記録層近傍での照射ビーム径を大きくすることと、走査速度を高めることが可能となる。高出力レーザーの出力としては、消費電力で500mW以上が好ましく、更に好ましくは90

50

0 mW以上である。またビーム形状としては、走直方向に垂直な方向に長い形状とする。1回の走直で初期化される面積が大きいため好ましい。ビームのサイズとしては、走直方向に0.5~2.0 μm が好ましく、走直方向と垂直な方向に50~300 μm が好ましい。ビームの走直速度はビームの幅とレーザー出力によって異なり、ビームの単位面積当りのエネルギー量が高いほど（即ち、ビーム径が小さく出力が高いほど）走直速度を早くできる。走直速度としては、1.0~12.0 m/sの範囲が好ましく、出力900 mWのレーザーを用いた場合は、1.0~2.5 m/sが最適である。

また、記録層の成膜を N_2 を含有する雰囲気中で行い結晶化速度を高めた場合には、5.0~7.0 m/sの範囲が適切な走直速度となる。

【0030】

本発明の光情報記録媒体への情報の記録、消去、再生、書換えは集光した光を媒体記録層近傍に照射および走直することで行う。記録、再生にはレーザー光を用いる。レーザーの波長は記録密度等によって選定することができる。例としては780 nmのCD、650または660 nmのDVDが挙げられる。また集光に用いる対物レンズも波長、記録密度によって決定され、CD-R/RWのNA0.50、DD（ダブルデンシティ）CD-R/RWのNA0.55、DVD+R/RWのNA0.65などがある。

本発明の光情報記録媒体に記録される情報はPWM（Pulse Width Modulation）を光ディスクに適用したマーク間長、マーク長変調方式で変調された情報を記録する。この変調方式の例としてはコンパクトディスクで採用されている8-14変調（EFM）やDVDで採用されている8-16変調の一種であるEFM+などを例として

【0031】

媒体への記録は強度変調した光を照射することで行う。強度変調を用いた例としては、特開平9-219021号公報で公開されている手法やオレンジブックパートIIIに記載されている手法を用いることができる。この手法では照射するパワーを3値で変調する。この手法の例を図2に示す。図2(a)は記録すべきアモルファスマークを模式的に表したものである。図はEFM（Eight to Fourteen Modulation）を例として示してあるため、基本クロック周期TWに対してマークの長さは3TW、4TW、...、11TWである。このマーク長さをnTW（n=3、4、...、11）とすると、記録に用いる照射パターン（以下記録ストラテジという）は図2(b)となる。図のように、 $P_w > P_e > P_b$ の3値に変調し、かつ $P = P_w$ のパルス数がn-1となる。

この記録方法のパラメータはTセOP、dTセOP、TmP、dTetraで表される。

【0032】

この記録方法では書き込み時の基本クロック周期が短くなる高速記録ではパルス幅に対してレーザーの応答時間が追いつかない場合が発生する。CDの24倍速相当では基本クロック周期は9.6 nsであり、クロック周波数は104 MHzとなる。この場合、媒体に十分なエネルギーを印加するためには、レーザーの発光の立ち上がり立下がりの時間が1 ns以下である必要がある。

立ち上がり立下がり時間の長いレーザーで高速記録を行う手法として、米国特許5732062号明細書に開示されている様なパルス数を減らす手法がある。即ちnTWのマークを形成するためにm個のパルスを用いる場合、nが偶数の場合は $n = 2m$ の関係が成立し、nが奇数の場合は $n = 2m + 1$ の関係が成立するものである。この記録ストラテジを用いることで、2nSの立ち上がり立下がり時間のレーザーでも24倍速相当の記録が可能となる。

このストラテジの例を図3に示す。図3は図2と同様にEFMの場合である。

【0033】

本発明の光情報記録媒体への記録は、走直速度9.6~33.6 m/sの範囲で行い、記録時の基本クロック周期は9.6~29.0 nsの範囲とする。この記録時の走直速度についての情報は、光情報記録媒体にアフィリエイトしておくことが望ましい。即ち、媒

10

20

30

40

50

体に情報を記録する以前の状態で上記の記録可能な走直速度範囲についての情報が付加されていることが望ましい。

フリフォーマットの方法としては任意のものを用いることができ、例えば基板にエンボスビットを設ける手法やグループの蛇行（ウォブリング）に情報を入れ込む手法のように基板自体にフリフォーマットを行う手法と、記録装置を用いて媒体の一部に記録しておく手法とがある。これらのうち、基板自体に情報をフリフォーマットしておく手法が媒体の生産工程上有利なため好ましいが、エンボスビットを設ける場合は、エンボスビットとグループの最適な深さが異なるため、基盤加工または基板を成形するスタンパー加工上問題がある。そのためグループのウォブリングにフリフォーマットする手法が最も好ましい。

【0034】

このような例としては、前述のATIPやADIPと同様の手法を用いてアドレス情報の代りに走直速度や適切な記録状態の情報をフリフォーマットする手法がある。ATIPに走直速度の情報をフリフォーマットしている例としては、CD-R、CD-RWにおけるHTS（Highest Testing Speed、最高試験速度）、LTS（Lowest Testing Speed、最低試験速度）があり、ADIPを利用している例としてはDVD+RのMaximum Recording Velocity（最大記録速度）およびReference Recording Velocity（基準記録速度）がある。記録装置はこれらの記録可能な走直速度に関する情報を記録媒体から読み出すことによって、適切な記録走直速度を設定することが可能となる。

上記の走直速度に関する情報は、一意的に決まる形式で記述されていれば良い。上記のATIPにフリフォーマットされているCD-RおよびCD-RWの場合は、基準走直速度の倍数がフリフォーマットされているが、CDの基準走直速度が $1.2 \sim 1.4 \text{ m/s}$ であると明記されているため、フリフォーマット情報から走直速度を特定できる。例えば、フリフォーマットされた走直速度の倍数が「24倍」である場合は、走直速度は $28.8 \sim 33.6 \text{ m/s}$ になる。

また、上記速度領域のうちで、前述の $m = n - 1$ の記録ストラテジと $n = 2m$ （または $n = 2m - 1$ ）の記録ストラテジの双方で記録できる領域が存在する必要がある。 $m = n - 1$ （即ち、 $n = m + 1$ ）の記録ストラテジで記録する範囲は低速記録側に限定されることが好ましく、CDの16倍速相当以下、即ち走直速度 22.4 m/s 以下、基本クロック周期 T_w が 14.4 ns 以上とすることが更に好ましい。

【0035】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0036】

実施例1

らせん状の連続グループを転写したポリカーボネート製の透明基板に下部保護層、記録層、上部保護層、反射層、オーバーコート層を順次積層し光ディスクを作成した。

基板には外径 120 mm 、厚さ 1.2 mm のCD-RW用の基板を使用した。基板は射出成形で作成し、スタンパーを用いてらせん状の連続グループが転写されている。基板に転写されたグループの形状をAFM（原子間力顕微鏡）で測定したところ、溝幅は 620 nm 、溝深さは 40 nm であった。グループは蛇行（ウォブリング）しており、蛇行は線速 1.2 m/s で走直したときに平均周波数が 22.05 kHz となるようにした。また、ウォブリングは周波数変調を用いてアドレス情報がフリフォーマットされており、変調方式およびアドレス情報はCD-RWの国際標準規格である通称オレンジブック パートII I ヴォリューム2 ヴァージョン1.1（Recordable Compact Disc Systems Part III volume 2 version 1.1）に準拠するものとした。

媒体の記録および再生の信頼性を確保するために基板の複屈折を記録・再生波長である 780 nm において 40 nm 以下となるように調整した。複屈折は射出成形時に樹脂射出速

10

20

30

40

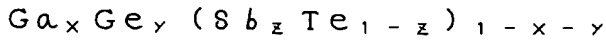
50

度および金型の温度調整をすることによって最適化を行った。

更に、以下に説明する各層を成膜する前に60℃で12時間アニールし、基板に吸着または取り込まれた水分を十分に取り除いた。

上記の透明基板上に Si と SiO_2 の混合物からなる下部保護層を設けた。 Si と SiO_2 の組成比はモル比で80:20とした。成膜には真空成膜法の一つであるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。スパッタリングガスには一般的な不活性ガスである Ar を用い、スパッタリングの高圧電源の出力を4kWとし、 Ar ガスの流入量を15SCCMとした。下部保護層の膜厚は75nmとした。

下部保護層上に、次の組成式で表される材料からなる記録層を形成した。



式中、 x 、 y 、 z は原子比であり、その値は次の通りである。

$$x = 0.038$$

$$y = 0.030$$

$$z = 0.815$$

成膜は GaGeSbTe 合金ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタリング法で行った。スパッタリングガスには Ar を用い、その流入量は20SCCMとし、スパッタパワーを400Wに設定した。記録層の膜厚は16nmに設定した。

記録層上に更に上部保護層を形成した。上部保護層材料は下部保護層材料と同一の材料を用いた。成膜も同様に Ar ガスを用いたRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。但し、スパッタリングパワーを1.5kWに設定した。その膜厚は18nmとした。

上部保護層上に Ar の硫化を防止するために、膜厚4nmの Si を成膜した。 Si は純度99.99%のものを用いた。成膜には記録層と同様にDCマグネトロンスパッタリング法を用いた。成膜時のスパッタリングパワーは0.5kWに設定した。

Si 層の上に Ar 反射層を形成した。成膜は純度99.99%以上のターゲットを用いてDCマグネトロンスパッタリング法で行った。スパッタリングチャンバーへの Ar 流入量は20SCCMとし、スパッタリングパワーは3kWに設定した。反射層の膜厚は140nmとした。

上記5層の薄膜の膜厚は、何れも分光エリフソメーターを用いて光学的に測定した値である。また、成膜は枚葉式のスパッタリング装置を用いたため、下部保護層から反射層までを成膜する間に大気に暴露されないように設定し、記録層の酸化等の化学反応やガスの吸着を防止した。

反射層上に市販の光ディスク用コーティング材（大日本インキ製UV硬化樹脂SD318）を用いてオーバーコート層とした。成膜はスピンコーティング法で塗布し、UVランプで照射して硬化させた。オーバーコート層の膜厚は光ディスク内周部で8μm、光ディスク外周部で14μmであった。

【0037】

完成した光ディスクの記録層はスパッタリング後の急冷状態にあり、全面アモルファス状態となっているため、高出力レーザーを照射および走査することによって、初期化を行った。高出力レーザーは出力900mWのものを用いた。レーザーのビーム形状は、光ディスクの記録層近傍に集光され楕円となるように対物レンズを調整している。楕円は走査方向（即ちディスクの周方向）に短くなるようにした。つまり、楕円の短軸と走査方向が一致するように調整した。ビームの大きさはビーム強度の $1/e^2$ となる（ e は自然対数の底である）位置をビームのエッジとしたとき、短軸で1μm、長軸で90μmであった。このビームを走査速度2m/sでらせん状に走査することによって光ディスク全面を初期化した。このとき、螺旋のピッチ（1回転あたりの半径方向のずれ量）は45μmに設定し、レーザービームが2回走査するように設定した。

初期化が終了した光ディスクはオレンジブックパートIIIに記載される機械特性と未記録信号特性を満足する、未記録状態のCD-RWとなった。

完成した光ディスクに実際に記録およびオーバーライトを行い、記録信号特性を評価した。信号特性の評価にはパルステック工業株式会社製光ディスク評価装置DDU1000を

10

20

30

40

50

用いた。その光ピックアップの仕様は $NA0.50$ 、 $\lambda = 789\text{nm}$ 、最大射出パワー 35mW である。光ディスクの回転数は最大 6000rpm であり、コンパクトディスクの 30 倍速相当の評価が可能である。

記録ストラテジとして、図4に記載したものをを用いた。即ちパルス数を m 、記録するマークを基本クロック周期 nT で表したとき、パルスの発光周期が nT/m となるようにした。ストラテジの各パラメータは以下の通りに設定した。なお、図中の T は TW と同じ意味である。

$$TmP = 1.0T$$

$$TmP' = 1.6T$$

$$Td1 = 0.5T$$

$$Td2 = 0T$$

$$\delta = 0.125T$$

走直速度 $= 28.8\text{m/s}$ (CDの24倍速相当)

基本クロック周期 $T = 9.64\text{ns}$

また、記録パワー Pw 、 Pe 、 Pb は以下の通り設定した。

$$Pw = 33\text{mW}$$

$$Pe = 11\text{mW}$$

$$Pb = 0.5\text{mW}$$

なお、記録する情報としてはEFMのルールに準拠したパターンを記録した。また、記録は1回からダイレクトオーバーライト1000回まで行った。

同一の装置で走直速度を 1.2m/s (CDの1倍速相当) に設定し、記録信号の評価を行った。評価項目は11T変調度、3Tマークジッタ、3Tスペースジッタである。CD-RWの標準規格では次のように規定されている。

11T変調度: $0.55 \sim 0.70$

ジッタ: 35ns 以下

作成した光ディスクの測定結果を図5に示すが、図から分るように、繰り返し記録回数1~1000回に渡って標準規格を満足する良好な結果となった。

【0038】

上記の評価を行った光ディスクと同一の光ディスクを用い、記録ストラテジの各パラメータおよび記録パワー Pw 、 Pe 、 Pb を次のように変更した点以外は、上記の場合と全く同様にして記録し信号特性の評価を行った。

$$TmP = 0.5T$$

$$TmP' = 0.8T$$

$$Td1 = 0.5T$$

$$Td2 = 0T$$

$$\delta = 0.125T$$

走直速度: 9.6m/s (CDの8倍速相当)

基本クロック周期 $T: 28.9\text{ns}$

$$Pw = 30\text{mW}$$

$$Pe = 10\text{mW}$$

$$Pb = 0.5\text{mW}$$

測定結果を図6に示すが、図から分るように、繰り返し記録回数1~1000回に渡って標準規格を満足する良好な結果となった。

更に上記と同一の光ディスクを 80°C 、 $85\%RH$ 環境下に300時間放置した後、記録部分の3Tジッタを測定した。その結果 35ns 以下であり、十分な保存信頼性が確保されていることを確認した。

以上の結果から明らかのように、CDの8~24倍速でダイレクトオーバーライト可能であり、保存信頼性も十分なCD-RWディスクを得ることが出来た。

【0039】

比較例1

10

20

30

40

50

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成し、実施例1と同様にして初期化した。

$$X = 0.029$$

$$Y = 0.039$$

$$Z = 0.820$$

しかし、この光ディスクは、未記録状態で再生信号上にノイズが発生し、また実施例1の走直速度 = 28.8 m/s の場合と同様にして記録し評価を行ったところ、1回目の記録でジッタが35 nsを超えてしまい規格外となった。Geの添加量がGaの添加量を超えている ($X < Y$) ため、結晶化温度が高く、均一な結晶相を作ることが出来なかったものと考えられる。

【0040】

比較例2

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。

$$X = 0.016$$

$$Y = 0.049$$

$$Z = 0.793$$

また、初期化についても、走直速度を4.0 m/sに設定した点以外は実施例1と同様にして行った。

この光ディスクに対し、記録ストラテジの各パラメータおよび記録パワー P_w 、 P_e 、 P_b を次のように変更した点以外は、実施例1と同様にして記録し信号特性の評価を行った。

$$T_{MP} = 1.0 T$$

$$T_{MP'} = 1.6 T$$

$$T_{d1} = 0.5 T$$

$$T_{d2} = 0 T$$

$$\delta = 0.125 T$$

$$\text{走直速度} = 28.8 \text{ m/s (CDの24倍速相当)}$$

$$\text{基本クロック周期 } T = 9.64 \text{ ns}$$

$$P_w = 30 \text{ mW}$$

$$P_e = 10 \text{ mW}$$

$$P_b = 0.5 \text{ mW}$$

その結果、1回目の記録では、3 Tスペースジッタ20 ns、3 Tマークジッタ19 nsと良好な結果を示した。しかし、2回目の記録（オーバーライト）では、スペースジッタ、マークジッタ共に42 ns程度となった。従って、CDの24倍速相当ではオーバーライト不可であることを確認した。

【0041】

実施例2

記録層材料の組成を以下の組成式の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。

$$[Ga_x Ge_y (Sb_z Te_{1-z})_{1-x-y}]_{1-w} Mn_w$$

で表されるとき、

$$X = 0.038$$

$$Y = 0.030$$

$$Z = 0.815$$

$$W = 0.02$$

また、初期化についても、走直速度を2.5 m/sに設定した点以外は実施例1と同様にして行った。

この光ディスクに対し、実施例1と同様に記録し評価を行った結果について、走直速度28.8 m/sの場合を図7に示し、走直速度9.6 m/sの場合を図8に示したが、図が

ら分かるように、何れも良好な結果が得られ、記録層にMnを添加することで、より高い走直速度で良好な特性を確保することができた。

【0042】

実施例3

下部保護層と記録層の間に、 ZrO_2 (77モル%)、 TiO_2 (20モル%)、 Y_2O_3 (3モル%) からなる酸化物層を設けた点以外は、実施例1と同様にして光ディスクを作成した。成膜は、下部保護層と同一の手法であるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。

この光ディスクを、走直速度を2.5m/sに設定した点以外は実施例1と同様にして初期化し、未記録状態での再生信号上のノイズを調べたところ、実施例1の光ディスクとほぼ同等であった。また、実施例1の走直速度=28.8m/sの場合と同様にして記録し評価を行ったところ、1回目の記録ジッタも23nSと良好な結果となった。

従って、酸化物層を記録層に隣接して設けることで初期化の走直速度を上げられることが確認できた。

【0043】

比較例3

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。

$$X = 0.072$$

$$Y = 0.029$$

$$Z = 0.790$$

$$(X + Y = 0.11)$$

この光ディスクを、走直速度を2.0m/sに設定した点以外は実施例1と同様にして初期化した。

得られたディスクは反射率が低く、未記録状態で0.14となり、標準規格の0.15以上0.25以下を満足することが出来なかった。

また、実施例1の走直速度=28.8m/sの場合と同様にして記録し評価を行ったところ、2回目の記録でのジッタが50nSを超えてしまい特性を確保することができなかった。

これは、 $X + Y$ が0.1を超えたため記録層の吸収係数が高くなり、反射率が低下し、その結果良好なオーバーライトジッタを確保できなかったものと考えられる。

【0044】

比較例4

記録層材料の組成を以下の通りに変更した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成し、実施例1と同様にして初期化した。

$$X = 0.048$$

$$Y = 0.031$$

$$Z = 0.868$$

この光ディスクに対し、実施例1の走直速度=28.8m/sの場合と同様にして記録し評価を行ったところ、11T変調度が0.42となったため、十分な再生信号振幅を得ることが出来なかった。

【0045】

実施例4

初期化の条件を下記のように設定した点以外は、実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。

初期化パワー：900mW

走直速度：3.0m/s

1回転あたりの半径方向の移動量：20 μ m

この光ディスクに対して、実施例1の走直速度=28.8m/sの場合と同様にして記録し評価を行った。その結果、10回のオーバーライト後のジッタが30nSと良好な結果

10

20

30

40

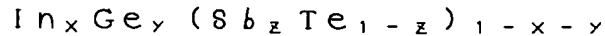
50

となった。一方、未記録状態での再生信号に結晶の微細構造によるノイズが発生したため、1回目の記録でのジッタが32nsとなり、実施例1〜3と比較すると高い値となった。

【0046】

比較例5

実施例1と同様の手法で光ディスクを作成した。但し、記録層材料として下記の組成式で表されるInGeSbTeを用いた(GaをInに置換した)。



式中、x、y、zは原子比であり、その値は次の通りである。

$$x = 0.035$$

$$y = 0.02$$

$$z = 0.802$$

作成したディスクに対して実施例1に記載した方法で1回記録し、温度80℃、相対湿度85%環境下に300時間放置した。その結果、環境試験前のジッタ23nsに対して、試験後のジッタは42nsと大幅に悪化した。

同一のディスクに対して、実施例1に記載の方法で走直速度28.8m/sで2回記録(即ち1回オーバーライト)を行ったところ、ジッタは45nsとなり、規格を大幅に越えた結果となった。

上記の結果から、GaをInに置換した場合は、保存信頼性およびオーバーライト特性が達成できないことが明らかになった。

【0047】

実施例6

記録層の成膜スパッタリング条件および初期化条件を以下のように変更した点以外は、実施例1と同様の手法を用いて光ディスクを作成した。

記録層の成膜については、スパッタリングガスとしてArを用い、その流入量を20sccmとし、スパッタリングパワーを400Wに設定した。更に、スパッタリングチャンバーに純度99.99%の窒素ガスを導入した。窒素ガス流量はマスフローを用いて制御した(流量を調整することにより記録層中に取り込まれるNを調整することができる)。流量は0〜1.0sccmの範囲で調整し、チャンバー内のArの分圧 P_{Ar} および N_2 の分圧 P_N をマススペクトルアナライザで測定することにより P_N/P_{Ar} を定量化した。

初期化は次のような条件で行った。

初期化パワー : 900mW

走直速度 : 5.0m/s

1回転当りの移動量 : 20μm

以上のようにして作成したディスクは、実施例1と同様に未記録状態でオレンジブック規格を満足するものとなった。また、完成したディスクをSIMS分析したが、記録層中に元素Nは検出されなかった。

次に完成したディスクの結晶化上限速度の測定を行った。測定にはパルステック工業(株)製の光ディスク評価装置DDU1000を用いた。光ピックアップの仕様はNA0.50、 $\lambda = 789\text{nm}$ であり、測定時のパワーは0.7mWとし、照射パワーPは20mWとした。

分圧比 P_N/P_{Ar} と結晶化上限速度の測定結果を図11にGe=3%の場合として示すが、分圧比0.035以上で結晶化上限速度が大きく上昇しているのが分る。

更に、CDの24倍速相当(走直速度28.8m/s、クロック周波数103.7MHz)で10T〜10Tの単一パターンを記録した。記録方法は、実施例1と同様の方法を用いた。記録したパターンを、CDの1倍速(走直速度1.2m/s)で再生し、CN比をスペクトルアナライザで測定した。

図12に V_0/V_L とCN比の測定結果をGe=3%の場合として示す。図から分るように、 V_0/V_L が1.1以上のとき、CN比は55dBを超える高い値となった。

更に、ダイレクトオーバーライトの容易さを判断する特性として、消去比を測定した。こ

10

20

30

40

50

という消去比とは次のように測定される「 $S0/S$ 」のことである。即ち前述のCN比の測定と同様にして媒体に10T-10Tの単一パターンを記録してCN比を測定し、その測定値を $S0$ とする。次いで記録した部分に、 $P=10\text{ mW}$ で1度だけ照射及び走直し記録マークの消去動作を行った後、記録した部分のCN比を測定し、その測定値を S とする。 S が高いほど、消去できていないマークが残っていることを意味する。つまり $S0/S$ が高いほど記録マークの消去性が高いことになり、ダイレクトオーバーライトに適した媒体となる。

図13にPN/PATと消去比の関係を示す。

図13から、 $Ge\ 3\%$ では V_0/V_L が高くなるPN/PAT ≥ 0.035 の領域で消去比が高くなっていることが分る。

これらの結果を比較例2と対比すると、初期化の走直速度が 5 m/s と高いにも拘わらず、高いCNと消去比が得られることが分る。

【0048】

実施例7

記録層組成を以下のように変更した点以外は、実施例6と同様にして光ディスクを作成し、実施例1と同様にして結晶化上限速度を測定した。

結果を図11の $Ge\ 2\%$ の場合として示すが、分圧比 0.02 以上で結晶化上限速度が大きく上昇することが確認できた。

$X=0.038$

$Y=0.020$

$Z=0.815$

【0049】

実施例8

記録層組成を以下のように変更した点以外は実施例6と同様にして光ディスクを作成し、実施例6と同様にして結晶化上限速度、CN比、消去比を測定した。

結果を図11～図13の $Ge\ 1\%$ の場合として示すが、分圧比 0.015 以上で高い消去比とCNを得られることが分った。

$X=0.038$

$Y=0.010$

$Z=0.815$

【0050】

実施例9

実施例6で作成したディスクの内、消去比が良好な分圧比 0.045 の媒体について、実施例1と同様の方法で24倍速での記録評価を行ったところ、ジッタの測定値は下記の通りとなり、ジッタ規格値 35 nS を1000回DOWまで満足する良好な特性を得た。即ち、窒素を添加することによって、より高い走直速度での初期化を可能とし、初期化プロセス時間を短縮しつつ、良好な特性を確保することが出来た。

初期記録 : 24.3 nS

DOW1回 : 28.4 nS

DOW1000回 : 32.5 nS

【0051】

【発明の効果】

本発明1～2によれば、CD-RWの8～24倍速記録に相当する $9.6\sim 33.6\text{ m/s}$ の範囲での良好なダイレクトオーバーライト特性を実現できると共に、記録した情報の保存寿命を確保することが可能となる。

本発明3によれば、記録層材料の結晶化温度を下げる事が可能となり、高出力レーザーでの結晶化が容易となるため、反射率の均一な低ノイズ（高SN比）の再生信号を得ることが出来る。

本発明4～5によれば、結晶化上限速度を高めているため、より高速での初期化、結晶化が可能となり、良好な記録品質を維持しつつ初期化のプロセス時間を短縮できる。

10

20

30

40

50

本発明 6 によれば、適切な走直速度で記録、消去および／または書換えを行うことができる。

本発明 7 によれば、反射層の熱伝導率の向上により、情報を記録および／または書き換えるときに記録層を容易に急冷状態にすることができ、20 m/S 以上の高い走直速度のため媒体に十分なエネルギーが印加されない場合でもアモルファス状態を作ることができるので、高速記録でも良好な記録感度を確保することができ。

本発明 8 によれば、記録層の近傍に酸化物膜を形成することで、記録層の結晶化を促進することが可能となり、本発明 3 と同等の効果を得ることができ。

本発明 9、13 によれば、光情報記録媒体の初期化プロセスにおける、高出力レーザーの走直速度を最適化しているため、記録層材料に十分なエネルギーを印加することができ、記録層材料をより光学的異方性の少ない均一な状態にすることが可能となり、再生信号を低ノイズにすることができ。

10

本発明 10～12 によれば、本発明の光情報記録媒体の記録層を作成するためのスパッタリングターゲットを提供できる。

本発明 14～15 によれば、本発明の光情報記録媒体の適切な記録方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光情報記録媒体の一例の断面図（模式図）。

【図 2】強度変調した光を照射する手法の一例を示す図。

(a) 記録すべきアモルファスマークを模式的に表したもの

(b) 記録に用いる照射パターン（記録ストラテジ）

20

【図 3】パルス数を減らす手法のストラテジの例を示す図。

【図 4】実施例 1 の光ディスクの記録信号特性の評価に用いた記録ストラテジを示す図。

【図 5】実施例 1 の光ディスクの走直速度 28.8 m/S での測定結果を示す図。

【図 6】実施例 1 の光ディスクの走直速度 9.6 m/S での測定結果を示す図。

【図 7】実施例 2 の光ディスクの走直速度 28.8 m/S での測定結果を示す図。

【図 8】実施例 2 の光ディスクの走直速度 9.6 m/S での測定結果を示す図。

【図 9】走直速度 V と媒体の規格化した反射率 R/R_0 の関係を示す図。

【図 10】分圧比 P_N/P_{Ar} と V_0 の関係を示す図。

【図 11】分圧比 P_N/P_{Ar} を変化させたときの結晶化上限速度の測定結果を示す図。

【図 12】 V_0/V_L と CN 比の測定結果を示す図。

30

【図 13】分圧比 P_N/P_{Ar} を変化させたときの消去比の測定結果を示す図。

【符号の説明】

T_W 基本クロック周期

$3T_W \sim 11T_W$ マークの長さ

P_W 記録パワー

P_e 消去パワー

P_b バイアスパワー

T_{top} 先頭パルスの幅

dT_{top} 先頭パルス開始時間

T_{mp} マルチパルス部のピークパワーパルスの幅

40

dT_{etra} 消去開始時間

T 基本クロック周期

T_{mp}' $n=3$ の場合のピークパルスの幅

T_{d1} データ立ち上がりから最初のピークパルスの立ち上がりまでの時間

T_{d2} $P=P_e$ となる位置からデータの立下りまでの時間

T_{d2}' $n=3$ の場合の T_{d2}

δT n が奇数の場合の最終パルスの延長時間 (T_{mp} に対して)

R_0 媒体の初期化後の反射率

R 媒体に照射パワー P_0 の光を走直速度 V で照射した後の反射率

V_0 結晶化上限速度

50

- (a) 規格化反射率の変化例
 (b) 規格化反射率の変化例
 (c) 規格化反射率の変化例

A V_0 が低く高速でのDOW特性を確保できない領域

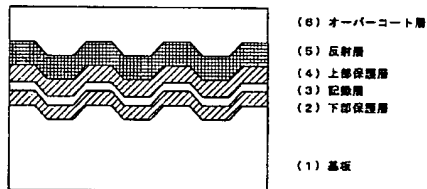
B A、Cの混在状態となり、不安定な領域

C V_0 が高く高速向きの領域

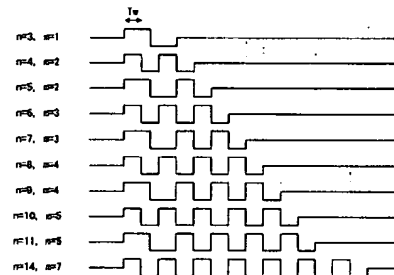
V_L $P_N / P_{A,r} < 0.001$ である時の結晶化上限速度

V_H

【図1】

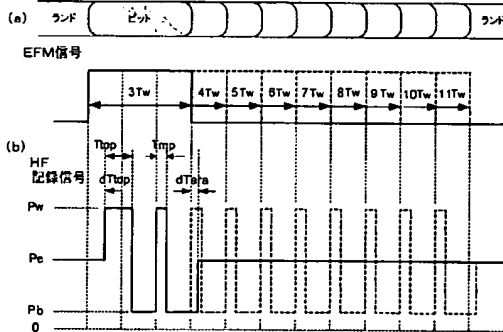


【図3】

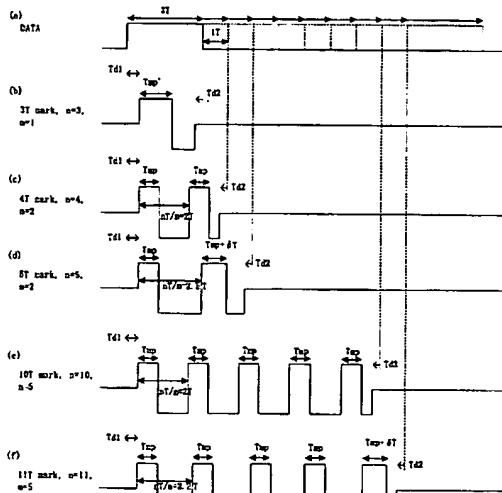


【図2】

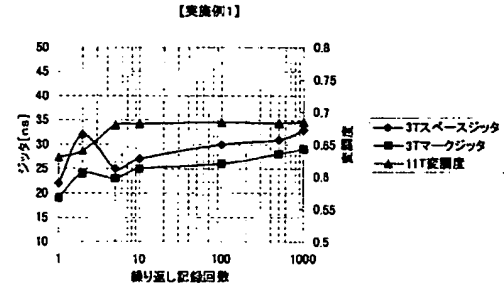
ディスク上のマーク



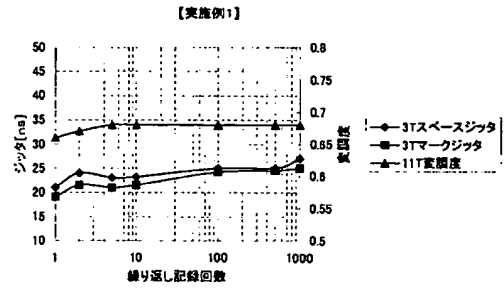
【図 4】



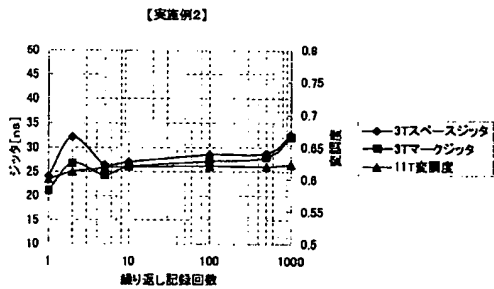
【図 5】



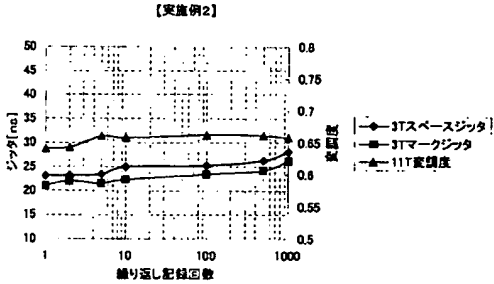
【図 6】



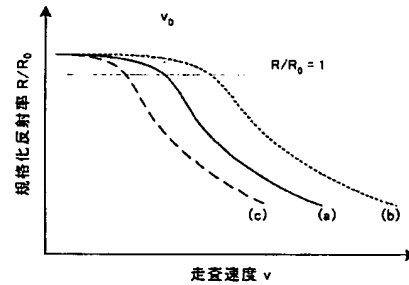
【図 7】



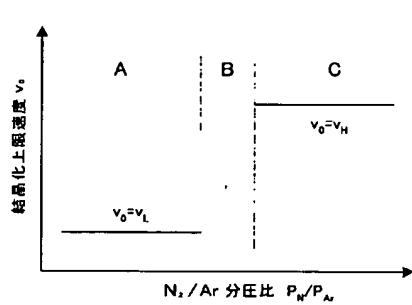
【図 8】



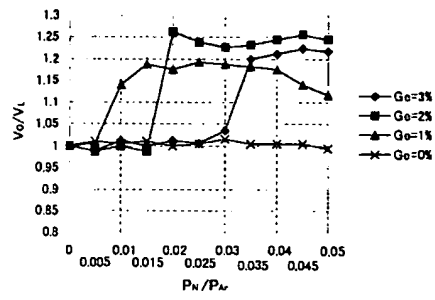
【図 9】



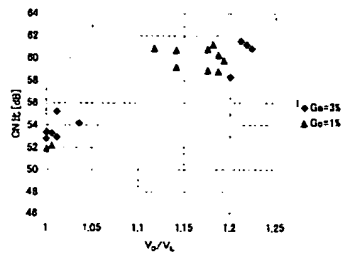
【図 10】



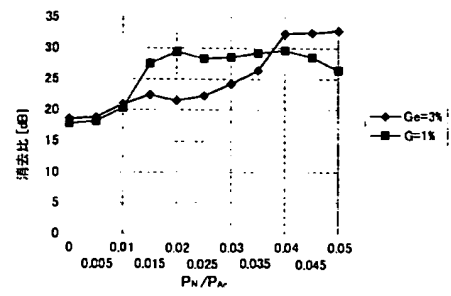
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



フロントページの続き(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G 1 1 B 7/24 5 3 8 E

G 1 1 B 7/26 5 3 1

B 4 1 M 5/26 X

Fターム(参考) 5D090 AA01 BB05 CC06 CC11 CC14 DD02 EE02 KK03
5D121 AA03 EE03 EE09 EE16